



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

01.07.2003

08 DEC 2004

REC'D 22 AUG 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

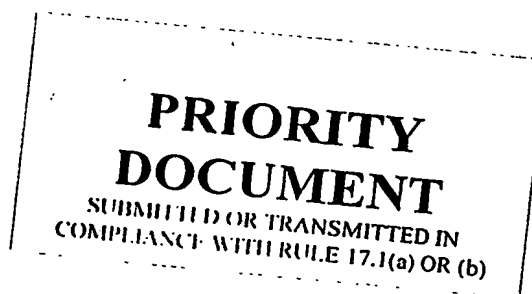
Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03405017.9



Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03405017.9  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 17.01.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
Klybeckstrasse 141  
4057 Basel  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Verfahren zum Herstellen von porösen anorganischen Materialien bzw. eines mit  
Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT SE SI SK TR LI

## **Verfahren zum Herstellen von porösen anorganischen Materialien bzw. eines mit Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials**

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von porösen anorganischen Materialien bzw. eines mit Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials mit einheitlicher Dicke bzw. hoher effektiver Oberfläche sowie die mit diesen Verfahren erhältlichen Materialien. Durch die vorstehend genannten Verfahren sind Materialien mit hoher Planparallelität und definierter Dicke im Bereich von  $\pm 10$ , bevorzugt  $\pm 5$  %, der durchschnittlichen Dicke verfügbar.
- Kugelförmige, monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Teilchen sind beispielsweise aus US-A-3,634,588 bekannt. Sie werden durch hydrolytische Polykondensation von Alkoholatverbindungen erhalten.
- Hoch-monodisperse, nichtporöse, kugelförmige  $\text{SiO}_2$ -Teilchen mit einer engen Teilchengrößenverteilung sind in EP-A-275 668 beschrieben. Diese Teilchen werden hergestellt, indem zunächst ein Sol oder eine Suspension von Primärteilchen durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen im Alkalischen hergestellt wird, die durch dosierte Zugabe von weiterem Tetraalkoxysilan auf die erwünschte Endgrösse gebracht werden.
- Die nachfolgende Beschichtung von kugelförmigen  $\text{SiO}_2$ -Teilchen ist in JP-A-06-011 872 beschrieben.
- WO01/57287 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Glanzpigments, bei dem zunächst eine Metalloxidschicht, insbesondere Titanoxidschicht, dann eine Trägerschicht, insbesondere Siliciumoxidschicht, und dann nochmals eine Metalloxidschicht, insbesondere Titanoxidschicht, aufdampft wird.
- DE-A-4341162 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von verschleissfesten farbigen Schichten im Vakuum durch gleichzeitiges Aufdampfen eines im sichtbaren Spektralbereich absorptionsfreien Materials und mindestens eines organisch verdampfenden bzw. sublimierbaren Farbstoffes aus getrennten Aufdampfquellen auf ein Substrat, wie Glas, Metall, Keramik, Kunststoffe oder dergleichen.

Kugelförmige  $\text{SiO}_2$ -Teilchen, deren Oberfläche an individuellen Punkten mit Oxiden von Titan, Eisen oder Zirkon beschichtet ist, sind in EP-A-803 550 beschrieben. Die Beschichtung der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen erfolgt, indem eine 5 bis 40 %-ige  $\text{TiCl}_4$ -Lösung mit einer Zugabegeschwindigkeit von 0,0005 bis 0,5 mg  $\text{TiO}_2$  pro Minute und pro  $\text{m}^2$  Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen zu einer wässrigen Dispersion der  $\text{SiO}_2$ -Teilchen bei einem pH-Wert von 1,3 bis 2,5 zugegeben wird.

US-A-6,103,209 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Siliciumdioxidteilchen, bestehend aus dem Emulgieren eines sauren Siliciumdioxidsols in einem Dispersionsmedium, Gelieren der Mikrotropfen des Sols im emulgierten Zustand und der thermischen Behandlung des erhaltenen Gels in Gegenwart der Emulgatorflüssigkeit und der Base zum Gelieren des Sols.

Kugelförmige poröse  $\text{SiO}_2$ -Teilchen deren Porenverteilung derart ist, dass das Porenvolumen, das Poren mit einem Durchmesser von 17,5 bis 27,5 nm entspricht, weniger als 50 % des Porenvolumens, das Poren mit einem Durchmesser von kleiner oder gleich 40 nm entspricht, beträgt, und deren Verwendung als Füllstoff zur Verstärkung von Elastomeren, insbesondere Reifen sind in US-B-6,335,396 beschrieben.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von porösen, plättchenförmigen Materialien, insbesondere porösem Siliciumoxid  $\text{SiO}_2$  mit  $0,95 \leq z \leq 2,0$ , insbesondere Siliciumdioxidplättchen ( $\text{SiO}_2$ ), zu schaffen, mit dem derartige Plättchen mit hoher Planparallelität und definierter Dicke im Bereich von  $\pm 10$ , bevorzugt  $\pm 5$  % der durchschnittlichen Dicke und definierter Porosität einfach und reproduzierbar herstellbar sind.

Die Erfindung betrifft plättchenförmige Materialien, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, deren Teilchen im allgemeinen eine Länge von 2  $\mu\text{m}$  bis 5 mm, Breite von 2  $\mu\text{m}$  bis 2 mm und Dicke von 20 nm bis 1,5  $\mu\text{m}$  sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2:1 aufweisen. Die Plättchen weisen bevorzugt Längen und Breiten von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  auf. Das Verhältnis von Länge zu Dicke beträgt von etwa 2:1 bis etwa 1000:1. Das Verhältnis Länge zu Breite beträgt von 3:1 bis 1:1.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen von porösen Materialien, umfassend

a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,

- b) anschliessend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Materials und eines Trennmittels auf die Trennmittelschicht und
- c) Abtrennen des Trennmittels vom Material.

5 Erfindungsgemäss kann das für die Trennmittelschicht verwendete Trennmittel verschieden von dem in der Mischschicht verwendeten Trennmittel sein. Das Entfernen des Trennmittels erfolgt vorzugsweise durch Lösen des Trennmittels in einem Lösungsmittel und Abtrennen des Materials vom Lösungsmittel. Alternativ kann insbesondere in der Mischschicht ein organisches Trennmittel, das bei hohem Vakuum bei Temperaturen bis 250 °C abdestilliert werden kann, verwendet werden. Neben den nachfolgend aufgeführten, geeigneten organischen Trennmitteln, sind hierfür auch organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Diketopyrrolopyrrole, Chinacridone etc. geeignet.

15 Das plättchenförmige Material kann in einer Vielzahl von unterscheidbaren und reproduzierbaren Varianten hergestellt werden durch Veränderung von nur zwei Prozessparametern: der Dicke der Vakuumbeschichtung der Mischschicht aus Material und Trennmittel und des Anteils des in der Mischschicht eingebetteten Materials.

20 Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch die gemäss diesem Verfahren erhältlichen, porösen plättchenförmigen Materialien, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit  $0,95 \leq z \leq 2,0$ , insbesondere  $1,4 \leq z \leq 2,0$ .

25 Erfindungsgemäss wird das plättchenförmige, poröse Material durch Aufbringen einer Mischschicht aus Material/Trennmittel auf eine Trennmittelschicht hergestellt. Durch Einstellung des Anteils an Trennmittel kann die Porosität des Materials auf einfache Weise eingestellt werden.

30 Die Mischschicht und die Trennmittelschicht werden durch Aufdampfen aufgebracht, wobei das Trennmittel dem Material durch gleichzeitige Verdampfung unter Vakuum beigemischt wird. Das Gewichtsverhältnis des Trennmittels zum Material beträgt im allgemeinen 1 bis 60 Gew.-%.

35 Das (poröse) Material ist bevorzugt ein Metall oder ein Metall- oder ein Nichtmetalloxid oder ein Gemisch davon. Besonders bevorzugt ist das Nichtmetalloxid  $\text{SiO}_2$  mit  $0,95 \leq z \leq 2,0$ , insbesondere  $1,4 \leq z \leq 2,0$ . Besonders bevorzugt als Metalloxiid ist  $\text{TiO}_2$ .

Die porösen Materialien der vorliegenden Erfindung weisen gemäss hochauflösender Elektronenmikroskopie im allgemeinen einen Porendurchmesser von kleiner 30 nm auf.

Die Herstellung der porösen Materialien erfolgt mittels Aufdampfverfahren, indem die zu verdampfenden Stoffe im Vakuum erhitzt und verdampft werden. Die Dämpfe kondensieren auf den kalten Substratflächen zu den gewünschten dünnen Schichten. Die Verdampfung geschieht entweder in Behältern aus Metall (Schiffchen aus Wolfram, Molybdän oder Tantalblech), die durch Stromdurchgang direkt beheizt werden, oder durch Beschuss mit Elektronenstrahlen.

Beim Sputterverfahren oder bei der Kathodenzerstäubung wird zwischen dem Träger und dem Beschichtungsmaterial, das in Form von Platten (Target) vorliegt, eine Gasentladung (Plasma) gezündet. Das Beschichtungsmaterial wird durch energiereiche Ionen aus dem Plasma, beispielsweise Argonionen, beschossen und dadurch abgetragen bzw. zerstäubt.

Die Atome oder Moleküle des zerstäubten Beschichtungsmaterials werden auf dem Träger niedergeschlagen und bilden die gewünschte dünne Schicht.

Für das Sputterverfahren eignen sich besonders Metalle oder Legierungen. Diese können mit hohen Geschwindigkeiten, insbesondere im sogenannten DC-Magnetron-Verfahren, zerstäubt werden. Verbindungen, wie Oxide oder Suboxide oder Mischungen aus Oxiden können durch Einsatz des Hochfrequenz-Sputterns ebenfalls zerstäubt werden. Die chemische Zusammensetzung der Schichten wird durch die Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials (Target) bestimmt. Sie kann aber auch durch Zusätze zum Gas, das das Plasma bildet, beeinflusst werden. Insbesondere werden Oxid- oder Nitritschichten durch Zusatz von Sauerstoff oder Stickstoff im Gasraum hergestellt (siehe beispielsweise US-A-5,440,446 und EP-A-0 733 919).

Die Herstellung ist besonders einfach, wenn die Mischschicht durch zwei Verdampfer erzeugt wird, deren Dampfstrahlen einander überlappen, so dass im Überlappungsbereich die Mischschicht hergestellt wird. Alternativ dazu kann die Verdampfung auch über einen einzigen Verdampfer erfolgen, der beide Komponenten gleichzeitig oder wechselnd verdampft.

Als Verdampfer werden vorzugsweise widerstandsbeheizte, mit Elektronenstrahlen beheizte, induktiv beheizte oder mit einem Lichtbogen betriebene Verdampfer eingesetzt.

Zur Vereinfachung des Abtrennens sollte das Trägermaterial eine glatte oder eine strukturierte Oberfläche aufweisen. Als besonders gut geeignet für das Trägermaterial haben sich eine Polyimidfolie oder eine Folie aus Metall oder aus einer Kombination dieser Materialien herausgestellt. Es wird bevorzugt, wenn das Trägermaterial umlaufend als Band ausgebildet ist, so dass eine kontinuierliche Materialfertigung ermöglicht wird (siehe beispielsweise DE-A-19844367).

Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein Lack, ein beispielsweise in der US-B-6,398,999 beschriebenes (thermoplastisches) Polymer, wie Acryl- oder Styrolpolymere oder Gemische davon, ein in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organischer Stoff, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetylsalicylsäure, Camphersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Dihydroxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoesäure, 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure-monohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthalimid und dessen Kaliumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin, Saccharin und seine Salzen, Tetraphenylmethan, Triphenylen, Triphenylmethanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Stoffe, sein. Bevorzugt ist das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares, anorganisches Salz (siehe beispielsweise DE 198 44 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung näher erläutert.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens werden unter Vakuum, vorzugsweise im Druckbereich von  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$ , vorzugsweise 1 bis  $10^{-3}$  Pa Pa durch thermische Verdampfung nach dem PVD-Verfahren nacheinander aufgebracht:

- eine Trennmittelschicht und
- eine auf der Oberseite des Trennmittels angeordnete Mischschicht aus dem Material mit einem frei wählbaren Anteil des Trennmittels, welches durch gleichzeitige Verdampfung aus einer weiteren oder aus derselben Quelle eingebracht wird.

In dem erfindungsgemässen Verfahren kann grundsätzlich jedes anorganische Material verwendet werden, das unter den Verfahrensbedingungen verarbeitbar ist. Bevorzugt werden Metalle bzw. Metall- und Nichtmetalloxide verwendet.

Handelt es sich beim dem Material um ein Metalloxid, so wird dieses bevorzugt aus der Gruppe der Titansuboxide, Zirkonmonoxid, Nioboxid, Cer-Metall (Behandlung an Luft ergibt  $\text{CeO}_2$ ), wie handelsüblichem Cer-Mischmetall, ausgewählt.

5

Ist das Material ein Metall so sind Metalle, wie Aluminium, Nickel, Eisen, Kobalt, Silber, Chrom, Zirkon, Niob, Molybdän, Vanadium, Titan oder aus Legierungen, wie Chrom-Nickel, Eisen-Nickel, Eisen-Chrom, Nickel-Kobalt und andere, bevorzugt. Die Verdampfung von Legierungen erfolgt zweckmäßig aus getrennten Quellen unter

10 Einhaltung des benötigten Molverhältnis.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auf die Herstellung von porösen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen gerichtet:

- 15 Im einzelnen werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von  $<0,5$  Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel  $\text{NaCl}$ , gefolgt von einer Schicht aus Siliziumsuboxid ( $\text{SiO}_y$ ) und Trennmittel, insbesondere Salz oder organisches Material, aufgedampft. Die Mischschicht aus Siliziumsuboxid ( $\text{SiO}_y$ ) und Trennmittel, wird durch zwei Verdampfer, die mit jeweils
- 20 einem der beiden Materialien beschickt sind, erhalten, deren Dampfkegel sich überlappen, wobei das Trennmittel in Anteilen zwischen 1 bis 60 Gew.-% der Mischschicht zugemischt wird. Die aufgedampften Dicken von Trennmittel, insbesondere Salz liegen bei etwa 20 bis 100 nm, bevorzugt bei 30 bis 60 nm, die der Mischschicht, je nach Einsatzzweck des Produktes bei 20 bis 1000 nm, bevorzugt 50 bis 500 nm. Auf
- 25 seinem weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakuumschleusen bekannter Bauart (vgl. US 6,270,840) in einen Bereich mit 1 bis  $5 \times 10^4$  Pa, vorzugsweise 600 bis  $10^3$  Pa und insbesondere  $10^3$  bis  $5 \times 10^3$  Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch mechanische
- 30 Unterstützung lösen sich die Trennmittelschicht und, sofern das in der Mischschicht verwendete Trennmittel gleich dem in der Trennmittelschicht verwendeten Trennmittel ist, das in der  $\text{SiO}_y$ -Schicht gelöste Trennmittel schnell auf und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. Werden zwei unterschiedliche Trennmittel verwendet, so schliesst sich an den Schritt des Auflöserns des Trennmittels der
- 35 Trennmittelschicht das Auflösen des Trennmittels der Mischschicht an. In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Trennmittel der Trennmittelschicht  $\text{NaCl}$  und als Trennmittel in der



Mischschicht ein organisches Trennmittel, wie Phenolphthalein, verwendet, wobei das NaCl in Wasser oder wässrigen Lösungen (beispielsweise Salzsäure) gelöst wird und das organische Trennmittel in einem organischen Lösungsmittel, wie Isopropanol, gelöst oder sublimiert wird. Auf seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakuumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit Trennmittel und Mischschicht aus  $\text{SiO}_2$ /Trennmittel wiederholt.

Die in beiden Fällen nun vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen des Produkts (porösen Materials), das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt.

Die Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit  $\bar{z} > 1$  kann zum einen durch Bereitstellen von zusätzlichem Sauerstoff beim Aufdampfen erfolgen. Dafür kann ein Gaseinlass in die Vakuumkammer eingebaut werden, über den der Sauerstoffpartialdruck in der Vakuumkammer auf einen konstanten Wert geregelt werden kann.

Alternativ kann das Produkt nach dem Trocknen einer oxidativen Wärmebehandlung unterzogen werden. Hierzu stehen bekannte Verfahren zur Verfügung. Die planparallelen Körper aus  $\text{SiO}_y$ , mit einem  $y$ , welches je nach Aufdampfbedingungen zwischen 0,95, insbesondere 1 und etwa 1,8 liegt, werden als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von mehr als  $400^\circ\text{C}$  und insbesondere  $500$ - $1000^\circ\text{C}$ , mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Nach mehreren Stunden sind alle Körper zu  $\text{SiO}_2$  oxidiert. Das Produkt kann nun durch Mahlen, Windsichten etc. auf die gewünschte Teilchengröße gebracht werden und seiner weiteren Verwendung zugeführt werden.

Die porösen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen sollten eine minimale Dicke von 50 nm aufweisen, um verarbeitbar zu sein. Die maximale Dicke hängt von der gewünschten Anwendung ab. Für Anwendungen, in denen Interferenz eine Rolle spielt liegt die Dicke zwischen 200 und 500 nm.

Poröse  $\text{SiO}_y$ -Plättchen können wie nachfolgend beschrieben durch Erhitzen in einer nichtoxidierenden Atmosphäre in poröse plättchenförmige  $\text{SiO}_{y+a}$ -Teilchen, enthaltend  $(1 - y/y+a)$  Si umgewandelt werden, wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1 \leq y \leq 1,8$  ist,  $0,05 \leq a \leq 1,05$ , die Summe aus y und a kleiner oder gleich 2 ist.

5

Alternativ können die  $\text{SiO}_y$ -Plättchen in einem weiteren Schritt mit einem kohlenstoffhaltigen Gas, ausgewählt aus Alkinen wie z.B. Acetylen, Alkanen wie z.B. Methan, Alkenen, Aromaten, Ketonen sowie Gemischen davon, bei 500 bis 1500°C, vorzugsweise bei 500 bis 1000°C vorzugsweise unter Sauerstoffausschluss behandelt werden, wobei dem kohlenstoffhaltigen

10

Gas gegebenenfalls ein Inertgas wie z.B. Argon oder Helium zugemischt wird, wobei ein Teil oder das gesamte  $\text{SiO}_y$  zu SiC umgesetzt werden kann. Vorzugsweise werden bei der „Karbursierung“ 5 bis 90 Gew.-% des  $\text{SiO}_y$  zu SiC umgesetzt.

15

Der restliche  $\text{SiO}_y$ -Anteils der hierbei erhaltenen planparallelen Körper kann in einem weiteren Schritt mit einem sauerstoffhaltigen Gas wie z.B. Luft bei einer Temperatur von mindestens etwa 200°C bis höchstens etwa 400°C oxidiert werden.

20

Die erhaltenen (karburisierten) Plättchen mit einer bevorzugten Dicke im Bereich von 50 bis 2000 nm sind neu und bilden einen weiteren Gegenstand der Erfindung. Sie können beispielsweise als korrosionsbeständige Zuschlagsstoffe mit einer Mohs-Härte von 8-9 in Beschichtungen oder als korrosionsbeständige Zuschlagsstoffe zur Erzielung von im Infrarot selektiv reflektierenden Eigenschaften in Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden. Des weiteren können die erhaltenen (karburisierten)  $\text{SiO}_2$ -Plättchen als Substrate für Interferenzpigmente dienen. Die Pigmente sind sehr scherstabil und ergeben in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, hohe Sättigungen und ausgezeichnete Echtheiten sowie bei Interferenzpigmenten hohe Goniochromatizität (siehe beispielsweise EP 02405649.1).

25

30

Poröse  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können vielfältig eingesetzt werden. Bekannt ist beispielsweise ihre Verwendung als Träger für katalytische Systeme, beispielsweise zur Olefinpolymerisation, oder ihre Verwendung als Füllstoff zur Verstärkung von Elastomeren, insbesondere Reifen (siehe beispielsweise US-B-6,335,396 und EP-A-407262).

35

Poröse  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, die mit organischen oder anorganischen Pigmenten beladen sind, ergeben transparente, leicht dispergierbare Teilchen. Derartige  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können erhalten werden, indem die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit dem Pigment in einem wässrigen Medium erhalten werden, indem die elementierten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mittels Filtration und Trocknen

isoliert werden. Die mit Pigment beladenen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können leicht in ein Substrat, wie beispielsweise ein hochmolekulares organisches Material eingearbeitet werden. Vorzugsweise können mit Pigment beladene  $\text{SiO}_2$ -Plättchen durch Füllen der Poren mit Latentpigment and anschließende Umwandlung des Latentpigments in die Pigmentform erhalten werden. Die Pigmentierung von porösen Materialien mit Latentpigmenten und bevorzugte Latentpigmente sind beispielsweise in EP-A-648770, EP-A-648817, EP-A-764628, EP-A-761772, EP-A-1086984, WO98/32802 und WO00/63297 beschrieben.

Das Latentpigment weist im allgemeinen die folgende Formel  $\text{A(B)}_x$  (I) auf, worin

x eine ganze Zahl von 1 bis 8 bedeutet,

A für den Rest eines Chromophors der Chinacridon-, Anthrachinon-, Perylen-, Indigo-, Chinophthalon-, Indanthron-, Isoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin, Azo-, Phthalocyanin- oder Diketopyrrolopyrrol-reihe steht, der über ein oder mehrere Heteroatome mit x Gruppen B verbunden ist, wobei diese Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus N, O oder S ausgewählt sind und Teil des Restes A bilden,

B für eine Gruppe der Formel  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—O—L}$  steht, wobei, wenn x eine Zahl 2 bis 8 bedeutet, die Gruppen B gleich oder verschieden sein können, und L eine beliebige, zur Solubilisierung geeignete Gruppe bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Latentpigmente, die sich von den folgenden Pigmenten ableiten: Colour Index Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 93, Pigment Yellow 94, Pigment Yellow 95, Pigment Yellow 109, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 185, Pigment Yellow 194, Pigment Orange 31, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 166, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 202, Pigment Red 214, Pigment Red 220, Pigment Red 221, Pigment Red 222, Pigment Red 242, Pigment Red 248, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 262, Pigment Red 264, Pigment Brown 23, Pigment Brown 41, Pigment Brown 42, Pigment Blue 25, Pigment Blue 26, Pigment Blue 60, Pigment Blue 64, Pigment Violet 19, Pigment Violet 29, Pigment Violet 32, Pigment Violet 37, 3,6-Di(4'-cyano-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion, 3,6-Di(3,4-dichloro-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion oder 3-Phenyl-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion handelt. Weitere Beispiele sind von Willy Herbst und Klaus Hunger in "Industrial Organic Pigments" beschrieben (ISBN 3-527-28161-4, VCH / Weinheim 1993).

Sind die Poren der Plättchen mit organischem Pigment gefüllt, treten Interferenzen auf, wenn die Dicke der Plättchen zwischen 200 und 500 nm liegt, wodurch die Farbe des Pigments modifiziert werden kann. Ist die Porengrösse kleiner als 50 nm, sind die mit dem organischen  
5 Pigment beladenen Plättchen transparent.

Die Poren der Plättchen können ebenso mit anorganischen Pigmenten, wie beispielsweise Eisenoxid gefüllt werden, wodurch schwarze, gelbe oder rote Farben erzeugt werden können. Derartige Plättchen sind in organischen Bindemitteln leicht dispergierbar. Abhängig von der  
10 Eisenoxidphase können die mit Eisenoxid beladenen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen magnetisch sein. Beispielsweise können mit magnetischen Eisenoxid beladene  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, die ferner mit Ag beschichtet worden sind, zur elektromagnetischen Abschirmung verwendet werden.

Weiterhin können die porösen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, bevorzugt die Poren der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mittels  
15 plasmagestützter Abscheidung aus der Gasphase im Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)-Verfahren oder mittels Magnetronspütern mit Kohlenstoff belegt werden. Die Plasmaabscheidung kann beispielsweise bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bis  $50 \cdot 10^3$  Pa unter Verwendung von Argon als Puffer- oder Inertgas und Methan, Ethen oder Acetylen als Prozessgas und gegebenenfalls verschiedener Dotiergase erfolgen.

20 Weiterhin können die porösen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, bevorzugt die Poren der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit Oxiden der Elemente Titan, Eisen oder Zirkon beladen werden. Die Poren der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen weisen in diesem Fall einen Porendurchmesser von weniger als 30 nm auf, wodurch hochtransparente Produkte mit hohem Absorptions- und Reflektionsvermögen im UV-  
25 Bereich erhalten werden. Die Teilchen können beispielsweise erhalten werden, indem eine Titantetrachloridlösung zu einer wässrigen Dispersion der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen gegeben wird, die beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Plättchen abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls kalziniert werden. Es besteht auch die Möglichkeit, durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  mit Salzsäure bei Temperaturen zwischen 0-60°C Nano- $\text{TiO}_2$  vom Rutil-Typ mit Partikelgrössen zwischen 1-50 nm  
30 herzustellen (Lit: R.J. Nussbaumer, W. Caseri, T. Tervoort and P. Smith, *Journal of Nanoparticle Research* 2002, 4, 319-323; Anpo et al. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4305. Ebenso besteht die Möglichkeit durch Hydrolyse von  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$  (=Titantetraisopropoxid) mit Wasser bei 0-50°C und nachfolgendes Abtrennen des gebildeten Isopropanols bei Temperaturen zwischen 50-100°C und leichtem Vakuum (p ca. 200 Torr) Nano- $\text{TiO}_2$  vom  
35 Anatas-Typ mit Partikelgrössen von 10-40 nm (Kristallitgrösse: < 10 nm) herzustellen (Lit: K.I. Gnanasekar et al. *Journal of Materials Research* 2002, 17(6), 1507-1512). Ebenso kann

eine Lösung von Titansäure, hergestellt aus  $\text{TiCl}_4$  durch Hydrolyse mit Ammoniumhydroxid und nachfolgende Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur wässrigen Lösung der porösen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen gegeben werden. Durch Erhitzen auf  $100\text{-}250^\circ\text{C}$  entstehen aus dieser Lösung spontan Nano- $\text{TiO}_2$  Partikel vom Anatas-Typ mit Partikelgrößen von ca. 10 nm (Lit: H. Ichinose, M. Terasaki and H. Katsuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition 1996, 104(8)*, 715-718). Solche Lösungen und Dispersionen sind inzwischen auch kommerziell erhältlich (Kon Corporation, 91-115 Miyano Yamauchi, Kishimagun Saga-prefecture, Japan 849-2305). Die mit Oxiden von Titan, Zirkon und Eisen beladenen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können gemäss bekannten Verfahren mit organischen oder anorganischen Verbindungen nachbeschichtet werden.

Derartige beschichtete  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können in Medien eingesetzt werden, bei denen eine hohe Transparenz, wichtig ist, wie beispielsweise in Klarlacken, Farben, Kunststoffen oder Glas, bzw. als Sonnenschutzmittel in Kosmetikformulierungen. Des weiteren können Sie zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und Beschichtungen verwendet werden (siehe beispielsweise EP-A-803550). Ferner können mit  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation belegte  $\text{SiO}_2$ -Plättchen als Katalysatoren für selbstreinigende Systeme verwendet werden. Mit  $\text{TiO}_2$  in der Rutil-Modifikation belegte  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können als hocheffiziente, transparente, wenig oder kaum photoaktive UV-Absorber eingesetzt werden z.B. in Kosmetika (Sonnenschutzcrème), Automobil- oder Holzlacken etc. Zusätzlich zum UV-Schutz erhöhen solche  $\text{TiO}_2$  belegte  $\text{SiO}_2$ -Plättchen auch die Kratzfestigkeit und verbessern andere physikalische Eigenschaften wie Elastizitäts-Modul.

Mit  $\text{TiO}_2$  beschichtete  $\text{SiO}_y$ -Plättchen mit  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , vorzugsweise mit  $1,1 \leq y \leq 1,5$  können wie in EP 02405887.7 beschrieben durch Kalzinieren in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als  $600^\circ\text{C}$  und gegebenenfalls anschliessend bei einer Temperatur von mehr als  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von mehr als  $400^\circ\text{C}$  und insbesondere  $500\text{-}1000^\circ\text{C}$ , mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas behandelt werden. Es wird angenommen, dass durch Kalzinieren von  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y$  in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre eine Zwischenschicht entsteht, die eine Änderung des Brechungsindex bewirkt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Zwischenschicht um keine durchgehende Schicht handelt, sondern nur einzelne Bereiche an der Grenzfläche  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_y$  eine Umwandlung erfahren, die die Änderung des Brechungsindex bewirkt. Es wird angenommen, dass die Änderung des Brechungsindex auf der Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit  $\text{SiO}_y$  beruht. Ist die Bildung der Zwischenschicht nicht erwünscht, müssen die  $\text{SiO}_y$ -Plättchen vor der Beschichtung mit  $\text{TiO}_2$  in  $\text{SiO}_2$ -Plättchen umgewandelt werden.

Belegt man  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit dotierten Materialien, wie beispielsweise Zinn-dotiertem Indiumoxid, wie in Beispiel 5 von WO02/31060 beschrieben, so kann man zu  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit hohem IR-Absorptionsvermögen kommen.

5

Belegt man  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit  $\text{SnO}_2$ , so kann man man zu  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit hohem IR-Reflektionsvermögen kommen (vgl. US-B-4,548,836).

10

Zur Herstellung von Interferenzpigmenten kann das erfindungsgemässe Verfahren, auch derart modifiziert werden, dass zwischen zwei Mischschichten aus Material und Trennmittel weitere Metall bzw. Metalloxidschichten abgeschieden werden bzw. bei unsymmetrischen Aufbau des Interferenzpigments vor der Mischschicht aus Material und Trennmittel weitere Metall bzw. Metalloxidschichten abgeschieden werden.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch plättchenförmige Pigmente, umfassend eine Schicht aus porösem Material, insbesondere  $\text{SiO}_2$  mit  $0,95 \leq z \leq 2,0$ .

Besonders bevorzugt sind  
Pigmente, umfassend

20

- (a) einen Aluminiumkern,
- (b) gegebenenfalls eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Aluminiumkern und
- (c) eine Schicht aus porösen  $\text{SiO}_2$  auf dem Aluminiumkern oder der  $\text{SiO}_2$ -Schicht, wobei  $0,95 \leq z \leq 2,0$  ist; bzw.

Pigmente, umfassend (in dieser Reihenfolge)

25

- (a) eine Schicht aus porösen  $\text{SiO}_2$ ;
- (b) eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht und
- (c) eine Schicht aus porösen  $\text{SiO}_2$ , wobei  $0,95 \leq z \leq 2,0$  ist, die nasschemisch mit einem Metalloxid mit hohem Brechungsindex, insbesondere  $\text{TiO}_2$ , beschichtet worden sind.

30

Die Poren der porösen Schicht können wie vorstehend beschrieben mit organischem Pigment gefüllt werden, wodurch es möglich ist die Interferenzfarben mit der Absorption der Pigmente zu kombinieren. Abhängig von der Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht können sehr hohe Sättigungen erhalten werden.

Die porösen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können anstatt  $\text{SiO}_2$ -Plättchen oder Schichtsilikat-Plättchen (z.B. Glimmer, Montmorillonit, Saponit etc.) als Substrate für Interferenzpigmente verwendet werden:

- 5 Die vorliegende Erfindung daher auch Pigmente, deren Teilchen eine Länge von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $5\text{ }\mu\text{m}$ , Breite von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  und Dicke von  $50\text{ nm}$  bis  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens  $2:1$  aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus porösem  $\text{SiO}_2$  mit  $0,95 \leq y \leq 2,0$ , vorzugsweise  $1,1 \leq y \leq 2,0$ , am stärksten bevorzugt  $1,4 \leq y \leq 2,0$  mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist,
- 10 enthalten, umfassend
- (a) ein Metalloxid mit hoher Brechzahl, bzw.

- Pigmente, dessen Teilchen eine Länge von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $5\text{ }\mu\text{m}$ , Breite von  $2\text{ }\mu\text{m}$  bis  $2\text{ }\mu\text{m}$  und Dicke von  $50\text{ nm}$  bis  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  sowie einem Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens  $2:1$
- 15 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus aus porösem  $\text{SiO}_2$  mit  $0,95 \leq y \leq 2,0$ , vorzugsweise  $1,1 \leq y \leq 2,0$ , am stärksten bevorzugt  $1,4 \leq y \leq 2,0$  mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, enthalten, umfassend
- (a) eine dünne halbdurchlässige Metallschicht.

- 20 Bevorzugte Interferenzpigmente umfassen neben (a) dem Metalloxid mit hoher Brechzahl, zusätzlich (b) ein Metalloxid mit niedriger Brechzahl, wobei die Differenz der Brechzahlen mindestens  $0,1$  beträgt.

- Unter einem Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von
- 25 kleiner als etwa  $1,65$  verstanden. Unter einem Metalloxid mit hoher Brechzahl wird ein Metalloxid mit einer Brechzahl von grösser als etwa  $1,65$  verstanden.

- Das Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  oder einem Gemisch aus diesen Oxiden oder einem Eisentitanat, einem Eisenoxidhydrat, einem
- 30 Titansuboxid oder einer Mischung bzw. Mischphase dieser Verbindungen ausgewählt.

Das Metalloxid mit niedriger Brechzahl wird bevorzugt aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder einer Mischung daraus ausgewählt, wobei gegebenenfalls Alkali- oder Erdalkalioxide als zusätzliche Bestandteile enthalten sein können.

Interferenzpigmente mit einem Kern aus porösem  $\text{SiO}_2$ , die nasschemisch gegebenenfalls in der angegebenen Reihenfolge mit  $\text{TiO}_2$  (Kern:  $\text{SiO}_2$ , Schicht:  $\text{TiO}_2$ ),  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  (Kern:  $\text{SiO}_2$ , Schicht: Mischschicht aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ ),  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Kern  $\text{SiO}_2$ ; erste Schicht:  $\text{TiO}_2$ ; zweite Schicht:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{TiO}_2$ /Berliner Blau,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{FeTiO}_3$ ,  
 5  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $(\text{SnO}_2)\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtet sind, sind besonders bevorzugt.

Das  $\text{TiO}_2$  kann gegebenenfalls mittels üblicher Verfahren reduziert werden:

10 US-B-4,948,631 ( $\text{NH}_3$ , 750-850 °C), WO93/19131 ( $\text{H}_2$ , > 900 °C) oder DE-A-19843014 (festes Reduktionsmittel, wie beispielsweise Silicium, > 600 °C)

Die dünne halbdurchlässige Metallschicht weist typischerweise eine Dicke zwischen 5 und 25 nm und insbesondere zwischen 5 und 15 nm auf und besteht beispielsweise aus Al, Cr, Ag, Au, Cu oder auch anderen Metallen. Die  $\text{SiO}_2$ -Substrate können nur auf einer parallelen  
 15 Fläche eine Metallschicht aufweisen, die Metallschicht ist jedoch vorzugsweise auf beiden parallelen Flächen der  $\text{SiO}_2$ -Substrate vorhanden.

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise naßchemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren  
 20 angewendet werden können; derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

Zur Beschichtung werden die Substratpartikel in Wasser oder HCl suspendiert und mit einem  
 25 oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, daß die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Partikeln niedergeschlagen werden, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert kann durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten werden. Es ist auch möglich, die Substratpartikel mit den Lösungen bzw. Suspensionen z.B. von Titanoxiden und -hydroxiden in  
 30 Kontakt zu bringen und anschliessend durch Aufheizen die Partikel in den Poren abzuscheiden. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls gegläht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. gegläht werden, um dann zur Auffällung der  
 35 weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden. Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z.B. die in EP-A-



0,045,851 und EP-A-0,106,235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

Bei mehrschichtigen Pigmenten wird die Interferenzfarbe durch die Verstärkung bestimmter Wellenlängen bestimmt und wenn mehrere Schichten in einem vielschichtigen Pigment gleiche optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichtes mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver und satter. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besonders starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht werden. Es bildet sich ein ausgeprägter Farbflop aus, der für die Pigmente gemäß der Erfindung erwünscht sein kann. Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten, unabhängig von ihrer Brechzahl beträgt deshalb 20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 bis 300 nm.

Die Anzahl und Dicke der Schichten ist abhängig vom gewünschten Effekt. Man erreicht die gewünschten Effekte, wenn man das 3-Schichtsystem  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  aufbaut und die Dicke der einzelnen Schichten optisch aufeinander abstimmt. Durch Verwendung optisch relativ dünner  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schichten (Schichtdicke  $< 100$  nm) lassen sich Pigmente herstellen, die bei wesentlich geringeren  $\text{TiO}_2$ -Gehalt farbkraftiger und transparenter sind als reine  $\text{TiO}_2$ -Glimmerpigmente.

Durch die Auffällung dicker  $\text{SiO}_2$ -Schichten (Schichtdicke  $> 100$  nm) werden Pigmente mit einer stark ausgeprägten Winkelabhängigkeit der Interferenzfarbe erhalten.

Durch Auffällen weiterer  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{SiO}_2$ -Schichten lassen sich auch 5-Schichtsysteme und höhere Systeme erhalten; die Anzahl der Schichten wird aber dann durch die Wirtschaftlichkeit des Pigmentes begrenzt. Durch Verwendung der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen einheitlicher Schichtdicke als Substrat lassen besonders gut definierte Interferenzeffekte erzielen.

In diesem Fall erhält man durch die Belegung des Substrates mit z.B. 3 Schichten des oben erwähnten Aufbaus ein Interferenzsystem aus 7 dünnen Schichten scharf definierter Dicken. Das Reflexions- bzw. Transmissionsspektrum eines solchen Pigmentes weist feinere und genauer abstimmbare Strukturen auf als das Spektrum eines entsprechenden Pigments, das auf einem Substrat mit breiter Dickenverteilung, z.B. Glimmer, beruht.

Diese Pigmente zeigen bereits mit extrem dünnen  $\text{TiO}_2$ -Schichten (Schichtdicke:  $< 50$  nm) kräftige Interferenzfarben. Besonders ausgeprägt ist auch die Winkelabhängigkeit der Interferenzfarbe.

Als Metalloxid mit hoher Brechzahl wird bevorzugt Titandioxid und als Metalloxid mit niedriger Brechzahl vorzugsweise Siliziumdioxid verwendet.

Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das im US-B-3,553,001 beschriebene Verfahren bevorzugt.

Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z. B. wäßrige Ammoniaklösung oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5-5, insbesondere etwa 1,5-2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der  $\text{TiO}_2$ -Fällung erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten  $\text{TiO}_2$  erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind. Nach diesem Verfahren wird die Anastas-Modifikation von  $\text{TiO}_2$  erhalten. Die Rutil-Modifikation von  $\text{TiO}_2$  kann erhalten werden, indem vor dem Abscheiden der  $\text{TiO}_2$ -Schicht  $\text{SnO}_2$  abgeschieden wird und das Pigment bei etwa 800 bis 900 °C kalziniert wird.

Für das Aufbringen der Siliziumdioxidschichten kann folgendes Verfahren angewendet werden: Zu einer auf etwa 50-100 °C, insbesondere 70-80 °C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10%iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5

konstant gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 min nachgerührt.

Es ist zusätzlich möglich, die Pulverfarbe des Pigmentes zu verändern, durch Aufbringen weiterer Schichten, wie z.B. farbige Metalloxide oder Berliner Blau, Verbindungen der Übergangsmetalle wie z.B. Fe, Cu, Ni, Co, Cr oder organische Verbindungen wie Farbstoffe oder Farblacke.

Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE 22 15 191, DE 31 51 354, DE 32 35 017 oder DE 33 34 598 beschriebenen Verfahren

in Frage.

Die zusätzlich aufgetragenen Stoffe machen nur etwa 0,1 bis 5 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 Gew.%, des gesamten Pigmentes aus.

Das erfindungsgemäße Pigment kann noch zusätzlich mit schwerlöslichen, fest haftenden anorganischen oder organischen Farbmitteln beschichtet werden. Bevorzugt werden

Farblacke und insbesondere Aluminiumfarblacke verwendet. Dazu wird eine

Aluminiumhydroxidschicht aufgefällt, die in einem zweiten Schritt mit einem Farblack verlackt wird. Das Verfahren ist in DE 24 29 762 und DE 29 28 287 näher beschrieben.

Bevorzugt ist auch eine zusätzliche Beschichtung mit Komplexsalzpigmenten, insbesondere Cyanoferratkomplexen, wie zum Beispiel Berliner Blau und Turnbolls Blau, wie sie in EP 0 141 173 und DE 23 13 332 beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Pigment kann auch mit organischen Farbstoffen und insbesondere mit Phthalocyanin- oder Metallphthalocyanin- und/oder Indanthrenfarbstoffen nach DE 40 09 567 beschichtet werden. Dazu wird eine Suspension des Pigmentes in einer Lösung des Farbstoffes hergestellt und diese dann mit einem Lösungsmittel zusammengebracht, in welchem der Farbstoff schwer löslich oder unlöslich ist.

Weiterhin können auch Metallchalkogenide bzw. Metalchalkogenidhydrate und Ruß für eine zusätzliche Beschichtung eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch einen hohen Glanz und eine sehr gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird.

Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995 ).

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung eines mit Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials, umfassend

- a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,
- b) anschliessend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Matrixmaterials und des die Nanoteilchen bildenden Materials auf die Trennmittelschicht,
- c) Lösen des Trennmittels in einem Lösungsmittel und
- d) Abtrennen des mit Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials vom Lösungsmittel und die nach diesem Verfahren erhältlichen mit Nanoteilchen beladenen, plättchenförmigen Matrixmaterialien.

Das Verfahren wird grundsätzlich wie das vorstehend beschriebene Verfahren durchgeführt, ausgenommen, dass anstatt des Materials und des Trennmittels ein Matrixmaterial und ein Nanoteilchen bildendes Material aufgedampft wird.

- 5 Grundsätzlich können beliebige Materialien als Matrixmaterial oder Nanoteilchen bildendes Material eingesetzt werden, die im Hochvakuum aufgedampft werden können. Vorzugsweise werden als Matrixmaterialien Metall- und Nichtmetalloxide sowie Polymere verwendet, die im sichtbaren Bereich im wesentlichen transparent sind. Vorteilhaft für die Reduzierung der Lichtstreuung durch die mit Nanoteilchen beladenen Materialien ist es ferner, wenn das mit
- 10 Nanoteilchen beladene Matrixmaterial einen ähnlichen Brechungsindex wie das Material (beispielsweise Lack), in das es eingearbeitet wird, besitzt. Der Brechungsindex darf allerdings geringfügig, vorzugsweise um nicht mehr als 0,3 Einheiten, von dem des umgebenden Materials abweichen.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Matrixmaterial ein Nichtmetalloxid, insbesondere transparentes  $\text{SiO}_2$  mit  $1,4 \leq z \leq 2,0$ . Derartige Matrixmaterialien eignen sich insbesondere als Zugabeprodukt zu abriebfesten Lacken, da das Matrixmaterial selbst in einem wasserklaren Lack unsichtbar ist, da die Brechungsindizes fast gleich sind. Die Funktionalität der  $\text{SiO}_2$ -Plättchen wird durch die darin befindlichen Nanoteilchen bestimmt.
- 20 Das plättchenförmige Matrixmaterial kann nach bekannten Verfahren an der Oberfläche behandelt werden, um hydrophobe, hydrophile, antistatische Eigenschaften zu erhalten oder um organische Verbindungen ankoppeln zu können. Die planparallelen Körper richten sich parallel zur Oberfläche des lackierten Objektes aus und bilden nach einer im folgenden
- 25 beschriebenen Nachbehandlung eine sich gegenseitig überdeckende, schuppenartige, harte Schicht nahe der Lackoberfläche, im Gegensatz zu den bekannten Zuschlagstoffen aus dreidimensionalen Quarzteilchen.
- 30 Um eine zur Oberfläche der Lackschicht oder der Lackschichten annähernde parallele Ausrichtung der planparallelen Körper aus Siliziumdioxid zu erreichen, kann die Oberflächenspannung der Körper durch Zugabe von bekannten Chemikalien zum Lack, zum Beispiel mittels handelsüblicher Silan-Oligomere verändert werden. Solche Oligomere, bekannt unter den Handelsbezeichnungen DYNASILAN™, HYDROSIL™, PROTECTOSIL™, können auch vor dem Einbringen der planparallelen Körper in den Lack direkt auf deren Oberfläche
- 35 abgeschieden werden, entweder aus einer flüssigen Phase oder durch Kondensation. Da solche organische Oligomere nur eine begrenzte Temperaturbeständigkeit haben, erweist es

sich als zweckmäßig, diese Behandlung erst nach der erfolgten Oxidation zu  $\text{SiO}_2$  bei Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $250^\circ\text{C}$  durchzuführen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Matrixmaterial um einen Bestandteil eines hochmolekularen organischen Materials, insbesondere eines Lacks, der im Vakuum verdampfbar und mittels dem erfindungsgemässen Verfahren zu Plättchen verarbeitbar ist. Geeignete Matrixmaterialien sollten unzersetzt verdampfbar sein und nicht mit den in der Matrix eingeschlossenen Nanoteilchen reagieren. Vorzugsweise sollten die Matrixmaterialien in einem kontinuierlichen PVD-Verfahren verwendbar sein und insbesondere im technischen Rahmen bei geringer thermischer Zersetzung in Mengen von über 1 kg/h verdampfbar sein. Die Mengen der entstehenden nicht kondensierbaren Crackgase sollten wesentlich geringer sein als die Kapazitäten der für solche Verfahren üblicherweise verwendeten Hochvakuumumpen. In dieser Ausführungsform ist das Matrixmaterial bevorzugt ein festes im Vakuum verdampfbares Monomer, Makromonomer, Oligomer oder Polymer, das üblicherweise als Bestandteil eines hochmolekularen organischen Materials, insbesondere als Lackrohstoff oder Druckfarbenbestandteil Verwendung findet. Monomere, beispielsweise Acrylatmonomere, bzw. Oligomere können gegebenenfalls thermisch oder mittels Bestrahlung mit Elektronen bzw. Licht polymerisiert werden (siehe beispielsweise US-B-5,440,446 und WO98/38255).

20

Beispiele von verdampfbar Polymeren sind Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymere aus Benzylacrylat und Acrylsäure, Copolymere aus Benzylacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Benzylmethacrylat und Acrylsäure, Copolymere aus Benzylmethacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Copolymere aus Styrol und Methacrylsäure, Copolymere aus Phenethylacrylat und Acrylsäure, Copolymere aus Phenethylacrylat und -methacrylat, Copolymere aus Phenethylmethacrylat und Acrylsäure und Copolymere aus Phenethylmethacrylat und Methacrylsäure oder Gemische davon. Bevorzugt sind Homopolymere oder Copolymere mit sich von Acrylsäure oder Methacrylsäure ableitenden wiederkehrenden Einheiten, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymere aus Benzylacrylat und Acrylsäure, Copolymere aus Benzylmethacrylat und Acrylsäure, Copolymere aus Benzylmethacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Copolymere aus Styrol und Methacrylsäure, Copolymere aus Phenethylacrylat und Acrylsäure, Copolymere aus Phenethylacrylat und Methacrylsäure, Copolymere aus Phenethylmethacrylat und Acrylsäure

35

und Copolymere aus Phenethylmethacrylat und Methacrylat (siehe beispielsweise DE-A-2706392).

5 In den beiden vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen ist das Nanoteilchen bildende Material bevorzugt ein organisches Pigment oder ein Lackadditiv, wie ein UV-Absorber, oder ein Metall, insbesondere Aluminium, Silicium oder ein Edelmetall, wie Silber, Gold, Palladium oder Platin.

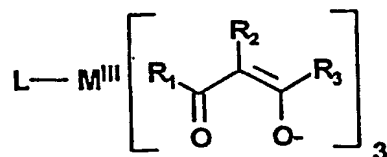
10 In Oligomere oder Polymere eingebettete Pigment-Nanoteilchen können ohne aufwendige Dispergiervverfahren als transparente Pigmente einem hochmolekularen Material, insbesondere einem Lack zugemischt werden (sogenannte Einrührpigmente oder „easy dispersible“ Pigmente).

15 Die transparenten Pigmente können insbesondere zur Herstellung von Effekt-Lackierungen, Holzfirnissen und zum Färben von transparenten Kunststoffen verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden  $\text{SiO}_y$  mittels eines widerstandsbeheizten Verdampfers als Matrixmaterial und  $\text{TiO}$  mittels eines Elektronenstrahlverdampfers als Nanoteilchen bildendes Material gleichzeitig verdampft.  
20 Nach üblicher Aufarbeitung erhält man in eine  $\text{SiO}_y$ -Matrix eingebettete  $\text{TiO}$ -Nanoteilchen, die mittels Erhitzen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  in  $\text{TiO}_2$ -Nanoteilchen enthaltende  $\text{SiO}_2$ -Plättchen umgewandelt werden können. Wie bereits vorstehend beschrieben können derartige Teilchen als hocheffiziente, transparente wenig oder kaum photoaktive UV-Absorber eingesetzt werden.

25

Ferner können als Nanoteilchen bildende Teilchen auch lumineszierende Materialien, wie beispielsweise die in WO02/31060 beschriebenen lumineszierenden Materialien verwendet werden. Insbesondere können auch die EP-A-801652 beschriebenen sublimierbaren Komplexe der Formel



30

(I) verwendet werden, wobei

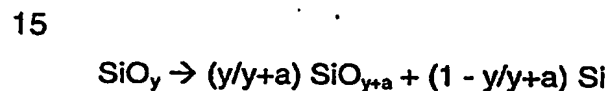
M Eu, Tb, Dy oder Sm ist;

$\text{R}_2$  ein Wasserstoffatom oder ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ Alkylrest ist und

$R_1$  und  $R_3$  jeweils unabhängig voneinander eine Phenylgruppe, ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_6$ Alkylrest bedeuten und

L p-N,N-Dimethylaminopyridin, N-Methylimidazol oder p-Methoxypyridin-N-oxid ist.

- 5 Einen weiteren bevorzugten Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden plättchenförmige  $SiO_{y+a}$ -Teilchen (Matrixmaterial), enthaltend  $(1 - y/y+a)$  Si (Nanoteilchen), wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1 \leq y \leq 1,8$  ist,  $0,05 \leq a \leq 1,05$ , die Summe aus y und a kleiner oder gleich 2 ist.
- 10 In diesem Fall ist das Matrixmaterial und das die Nanoteilchen bildende Material  $SiO_y$  mit  $0,95 \leq y \leq 1,8$ . Mit  $(1 - y/y+a)$  Si-Nanoteilchen beladene, plättchenförmige  $SiO_{y+a}$ -Teilchen, insbesondere  $SiO_2$ -Teilchen können erhalten werden, indem plättchenförmige  $SiO_y$ -Teilchen in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei 400 bis 1100 °C, vorzugsweise 900 bis 1100 °C kalziniert werden. Ab etwa 400 °C beginnt die Disproportionierung von  $SiO_y$  in Si und  $SiO_2$ :



- wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1 \leq y \leq 1,8$  ist,  $0,05 \leq a \leq 1,05$ , die Summe aus y und a kleiner oder gleich 2 ist und  $SiO_{x+a}$  ein sauerstoffreicheres Siliciumsuboxid ist. Bevorzugt ist
- 20 die vollständige Disproportionierung von  $SiO_y$  in Si und  $SiO_2$ :



- Das gebildete Si ist im Bereich von 400 bis 900 °C amorph. Kristallite bilden sich im
- 25 Bereich von etwa 900 bis 1100 °C. Die mittlere Grösse der Kristallite liegt im Bereich von 1 bis 20 nm, bevorzugt 2 bis 10 nm.

Die Grösse der Kristallite ist zum einen temperaturabhängig, das heisst bei 1100 °C werden grössere Kristallite als bei 900 °C gebildet. Zum anderen ist eine deutliche Tendenz zur Bildung kleinerer Kristallite bei höherem Sauerstoffanteil feststellbar.

- 30 Die Proben werden entweder unter einem Vakuum von  $1 \cdot 10^{-4}$  Pascal oder unter einer Schutzgasatmosphäre, wie einer Argon- oder Heliumatmosphäre, kalziniert.

Die plättchenförmigen  $SiO_y$ -Teilchen werden gemäss dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten, wobei in Schritt b) jedoch nur ein Material, nämlich  $SiO_y$  verdampft wird.

Je nach Herstellungsbedingungen können die Si enthaltenden, plättchenförmigen  $\text{SiO}_{y+a}$ -Teilchen, insbesondere  $\text{SiO}_2$ -Teilchen Photolumineszenz zeigen.

Die plättchenförmige  $\text{SiO}_{y+a}$ -Teilchen können beispielsweise als Substrat für Effektpigmente Verwendung finden. Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden daher  
5 plättchenförmige Pigmente, umfassend einen Si enthaltenden, plättchenförmigen  $\text{SiO}_{y+a}$ -Schicht, insbesondere einen  $\text{SiO}_{y+a}$ -Kern.

Die für Interferenzen notwendigen weiteren Schichten können gemäss üblichen für  
10 Effektpigmente mit Glimmer- bzw.  $\text{SiO}_2$ -Kern bekannten Verfahren aufgebracht werden, die bereits vorstehend anhand der Beschichtung der porösen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen näher eräutert wurden.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch einen hohen Glanz und eine sehr  
15 gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird. Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der  
20 Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995).

Handelt es sich bei den erfindungsgemässen Pigmenten um Interferenzpigmente  
25 (Effektpigmente), so können diese goniochromatisch sein und brillante, hochgesättigte (leuchtende) Farben ergeben. Sie eignen sich deshalb ganz besonders gut zur Kombination mit üblichen, transparenten Pigmenten, zum Beispiel mit organischen Pigmenten, wie beispielsweise Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw. Das transparente Pigment kann dabei eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment  
30 besitzen. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich aber in Analogie beispielsweise zu EP 388 932 oder EP 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.

Die erfindungsgemässen Pigmente können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.  
35 Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemässen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann



- natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen üblicherweise Molekulargewichte von zirka  $10^3$  bis  $10^8$  g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um
- 5 Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duroplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisations-
- 10 harze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.
- Aus der Reihe der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze seien die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und
- 15 die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.
- 20 Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.
- 25 Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der
- 30 Verwendung der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialien, insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol
- 35 oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecandiol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in

Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente können in beliebiger färberisch wirksamer Menge dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden.

5 Zweckmässig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemässen Effektpigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10 Gew.-% verwendet werden.

10 Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solchen über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterbatches“), welche als Farbmittel zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemässen Pigmente weisen dabei eine ausserordentlich tiefe Viskosität in üblichen Formulierungen auf, so dass diese gut verarbeitbar bleiben.

15 Zur Pigmentierung von organischen Materialien können die erfindungsgemässen Effektpigmente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Effektpigmenten andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden

20 Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemässen Effektpigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Effektpigmente mit transparenten Buntpigmenten kombiniert, wobei die transparenten Buntpigmente sowohl im gleichen  
25 Medium wie die erfindungsgemässen Effektpigmente als auch in einem benachbarten Medium vorhanden sein können. Beispiel einer Anordnung, wo das Effektpigment und das Buntpigment mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen, ist eine mehrschichtige Effektlackierung (siehe beispielsweise US-A-5,871,827).

Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment,  
30 gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzgiessen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunst-

35 stoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des

Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzuverleiben.

- 5 Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Effektpigmente, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen
- 10 Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

Bei der Dispergierung eines erfindungsgemässen Effektpigments in das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material, sowie bei der Verarbeitung einer erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzung, werden bevorzugt Bedingungen eingehalten, unter welchen nur

15 relativ schwache Scherkräfte auftauchen, so dass das Effektpigment nicht in kleinere Bruchstücke zerteilt wird.

Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung,

20 ausgezeichneten Echtheiten und hohe Goniochromatizität.

Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobilack.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente eignen sich auch zum Schminken der

25 Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemässen Pigments, insbesondere Effektpigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der

30 Zubereitung.

Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos.

Die erfindungsgemässen Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen eingesetzt werden. Es ist ausserdem auch möglich, erfindungsgemässe Pigmente zusammen mit

35 anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, zum Beispiel in Kombinationen wie oben beschrieben oder wie in kosmetischen Präparaten bekannt, einzusetzen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemässe Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und

5 Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-Präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

10 Wenn die Präparate in Form von Stiften, zum Beispiel Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C

15 feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fettester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxy-polysiloxan und Poly(dimethylsiloxo)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25°C feste hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und

20 Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle zum Beispiel die folgenden Öle in Betracht kommen: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süssmandelöl, Avocadoöl,

25 Callophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen zirka 310 und 410°C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol, Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropylalanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, Acetyl-glyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Glykol und Glycerin, Rizinoleate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von

30 Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Hexyllaurat und Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich

35 weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder

organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe und Additive,

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen

5 Fettalkohol, einen Glycerin-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe.

Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

10 Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;

15 Wirkstoffe mit deodorierender und schweisshemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie zum Beispiel Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie zum Beispiel ®Grillocin (Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitat,

20 gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie zum Beispiel Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;

- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind

25 folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von zirka 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von zum Beispiel 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-

30 Absorber).

Geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoesäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silicium-organische Reste, Zimtsäurederivate,

35 Campherderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches

Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem  $\text{TiO}_2$ , Zinkoxid oder Glimmer.

- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents") sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind beispielweise in "Pflegekosmetik" (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York 1991) auf Seite 161 zu finden.
- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie zum Beispiel Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;
- Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthalteregulatoren ("moisturizer") finden zum Beispiel folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;
- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- Antimikrobielle Mittel, wie zum Beispiel Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: zum Beispiel Vitamin A (Getinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothenensäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin A, C, E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.
- Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie zum Beispiel Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- Tierische Extrakte: wie zum Beispiel Gelée royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;

- dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl, Kirschkerneöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkerneöl, Pistazienkerneöl, Rapsöl, Reiskeimöl, Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumennöl, Teebaumöl, Traubenkerneöl oder Weizenkeimöl.

Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d.h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.

Wenn diese Salben oder Cremes andererseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-in-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente, Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie zum Beispiel Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen usw.

Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel usw.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen zirka 0,1 und 5 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein erfindungsgemässes Pigment enthalten.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

- 10 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

### Beispiele

15 Beispiel 1

- 2 getrennte, in einer Vakuumkammer ( $< 10^{-1}$  Pa) angeordnete Verdampfer, werden mit SiO-Pulver bzw. NaCl-Pulver beschickt. Über den Verdampfern ist ein rotierender Träger angeordnet, an dem eine Aluminiumfolie mechanisch befestigt wird. Zunächst wird eine NaCl-Schicht (90 nm) auf die Aluminiumfolie sublimiert. Anschließend wird der SiO-Verdampfer geheizt und das SiO beginnt zu sublimieren, während immer noch NaCl sublimiert wird. NaCl und SiO werden so gleichzeitig auf die NaCl-Schicht sublimiert. Die gleichzeitige Verdampfung von NaCl und SiO wird fortgeführt, bis eine Dicke von 300 nm erreicht ist. Die Sublimation wird unterbrochen, die Aluminiumfolie vom Träger entfernt und in destilliertes Wasser getaucht. Die NaCl-Schicht sowie das in der SiO-Matrix vorhandene NaCl lösen sich in Wasser, wodurch poröse SiO-Plättchen erhalten werden.
- 25 Poröse SiO<sub>2</sub>-Flakes können erhalten werden, indem man die porösen SiO-Flakes in Luft bei einer Temperatur grösser als 500°C mehrere Stunden erhitzt.

Beispiel 2:

- 30 Eine Vakuumkammer wird mit 2 Tiegeln bestückt, die jeweils eine eigene Energieversorgung haben. Der erste Tiegel wird mit SiO und der zweite Tiegel mit NaCl gefüllt. Die Verdampfungsrate der Materialien kann mittels einem Quarzresonator (Schwingquarz) gemessen werden. Durch eine Verschlussklappe werden die Verdampfer vom rostfreien Stahlsubstrat getrennt.
- 35 Der NaCl enthaltende Tiegel wird erhitzt, bis der Quarzresonator eine Verdampfungsrate von  $0,3 \pm 0,04$  nm/s anzeigt. Die Verschlussklappe wird so lange geöffnet, bis eine NaCl-Schicht



mit einer Dicke von 100 nm auf das rostfreie Stahlsubstrat sublimiert worden ist. Dann wird die Verschlussklappe geschlossen.

5 Während der NaCl-Tiegel bei der gleichen Temperatur gehalten wird, wird der SiO enthaltende Tiegel erhitzt, bis die durch den Schwingquarz angezeigte Verdampfungsrate  $2.8 \pm 1,2$  nm/s beträgt. Dann wird wiederum die Verschlussklappe geöffnet. Die Co-Sublimation von NaCl und SiO wird so lange fortgesetzt, bis eine Gesamtdicke von 420 nm erreicht ist. Anschliessend wird der SiO-Verdampfer abgeschaltet, der NaCl-Verdampfer etwa 100 s weiterbetrieben und dann die Verschlussklappe geschlossen.

10 Das Substrat wird der Vakuumkammer entnommen. Das NaCl wird in Wasser gelöst, die erhaltenen SiO-Plättchen werden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Analyse mittels hochauflösendem Elektronenmikroskopie zeigt, dass die SiO-Plättchen Poren mit einem Durchmesser von etwa  $10 \pm 5$  nm aufweisen.

Poröse SiO<sub>2</sub>-Flakes können erhalten werden, indem man die porösen SiO-Flakes in Luft bei einer Temperatur grösser als 500°C mehrere Stunden erhitzt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von porösen Materialien, umfassend
  - a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,
  - b) anschliessend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Materials und eines Trennmittels auf die Trennmittelschicht,
  - c) Abtrennen des Trennmittels vom Material.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Material ein Metall, ein Metalloxid oder Nichtmetalloxid, insbesondere  $\text{SiO}_z$  mit  $0,95 \leq z \leq 2,0$  ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei in Schritt b) eine  $\text{SiO}_y$ /Trennmittel-Schicht mittels zwei getrennter Verdampfer aufgedampft wird, wobei der eine Verdampfer eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_y$  sowie Gemische daraus, aufweist, wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$  und der andere Verdampfer eine Beschickung aus Trennmittel aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Verfahren einen weiteren Schritt d) umfasst, in dem das  $\text{SiO}_y$  durch Erhitzen in einer Sauerstoff-haltigen Atmosphäre in  $\text{SiO}_{1,8-2,0}$  umgewandelt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, wobei das poröse  $\text{SiO}_z$  durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  oder Titanetraalkoxiden, insbesondere Titanetraaisopropoxid, mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln belegt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares anorganisches Salz oder ein löslicher, im Vakuum verdampfbarer organischer Stoff ist.
7. Poröses plättchenförmiges Material, erhältlich nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Plättchenförmiges Pigment, umfassend eine Schicht aus porösen  $\text{SiO}_z$  mit  $0,95 \leq z \leq 2,0$ .
9. Pigment nach Anspruch 8, umfassend

- (a) einen Aluminiumkern,
  - (b) gegebenenfalls eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Aluminiumkern und
  - (c) eine Schicht aus porösen  $\text{SiO}_2$  auf dem Aluminiumkern oder der  $\text{SiO}_2$ -Schicht, wobei  $0,95 \leq z \leq 2,0$  ist.
10. Pigment nach Anspruch 9, wobei die poröse  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit einem organischen oder anorganischen Pigment beladen ist und  $0,95 \leq z \leq 2,0$  ist.
11. Pigment nach Anspruch 9, umfassend (in dieser Reihenfolge)
- (a) eine Schicht aus porösen  $\text{SiO}_2$ ,
  - (b) eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht und
  - (c) eine Schicht aus porösen  $\text{SiO}_2$ , wobei  $0,95 \leq z \leq 2,0$  ist, das nasschemisch mit einem Metalloxid mit hohem Brechungsindex, insbesondere  $\text{TiO}_2$ , beschichtet worden ist.
12. Poröses  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, wobei  $0,95 \leq z \leq 2,0$  ist.
13. Poröses  $\text{SiO}_2$ -Plättchen nach Anspruch 12, wobei die Poren der porösen  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln vom Rutil- oder Anatas-Typ beladen sind.
14. Verfahren zur Herstellung eines mit Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials, umfassend
- a) das Aufdampfen einer Trennmittelschicht auf einen Träger,
  - b) anschliessend die gleichzeitige Vakuumverdampfung eines Matrixmaterials und des die Nanoteilchen bildenden Materials auf die Trennmittelschicht,
  - c) Abtrennen des Trennmittels, insbesondere Lösen des Trennmittels in einem Lösungsmittel und
  - d) gegebenenfalls Abtrennen des mit Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials vom Lösungsmittel.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Matrixmaterial ein transparentes Metalloxid, insbesondere  $\text{SiO}_2$  mit  $0,95 \leq z \leq 2,0$ , ist.
16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Matrixmaterial ein festes im Vakuum verdampfbares Monomer, Oligomer oder Polymer ist.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei das Nanoteilchen bildende Material ein organisches Pigment, ein UV-Absorber oder ein Metall, insbesondere Aluminium, Silicium oder ein Edelmetall, wie Silber, Gold, Palladium oder Platin, ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei in Schritt b) eine  $\text{SiO}_y$ /Pigment-Schicht mittels zwei getrennter Verdampfer aufgedampft wird, wobei der eine Verdampfer eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_y$  sowie Gemische daraus, aufweist, wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$  und der andere Verdampfer eine Beschickung aus Pigment aufweist.
19. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Verfahren einen weiteren Schritt e) umfasst, in dem das  $\text{SiO}_y$  durch Erhitzen in einer sauerstoff-haltigen Atmosphäre in  $\text{SiO}_{1,8-2,0}$  umgewandelt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Matrixmaterial und das die Nanoteilchen bildende Material  $\text{SiO}_y$  mit  $0,95 \leq y \leq 1,8$  ist und ein mit  $(1 - y/y+a)$  Si-Nanoteilchen beladenes  $\text{SiO}_2$ -Matrixmaterial erhalten wird, indem das  $\text{SiO}_y$  in einer sauerstofffreien Atmosphäre auf eine Temperatur von 400 bis 1100°C, bevorzugt 900 bis 1100 °C erwärmt wird, wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1 \leq y \leq 1,8$  ist,  $0,05 \leq a \leq 1,05$ , die Summe aus y und a kleiner oder gleich 2 ist.
21. Mit Nanoteilchen beladenes Matrixmaterial, erhältlich gemäss dem Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 20.
22. Plättchenförmige  $\text{SiO}_{y+a}$ -Teilchen (Matrixmaterial), enthaltend  $(1 - y/y+a)$  Si (Nanoteilchen), wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1 \leq y \leq 1,8$  ist,  $0,05 \leq a \leq 1,05$ , die Summe aus y und a kleiner oder gleich 2 ist.
23. Plättchenförmiges Pigment, umfassend eine  $(1 - y/y+a)$  Si enthaltende,  $\text{SiO}_{y+a}$ -Schicht, wobei  $0,95 \leq y \leq 1,8$ , insbesondere  $1 \leq y \leq 1,8$  ist,  $0,05 \leq a \leq 1,05$ , die Summe aus y und a kleiner oder gleich 2 ist.
24. Plättchenförmiges Pigment nach Anspruch 23, wobei die Si enthaltende  $\text{SiO}_{y+a}$ -Schicht den Kern des Pigments bildet.

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von porösen anorganischen Materialien bzw. eines mit Nanoteilchen beladenen Matrixmaterials mit einheitlicher Dicke bzw. hoher effektiver Oberfläche sowie die mit diesen Verfahren erhältlichen Materialien. Durch die vorstehend genannten Verfahren sind Materialien mit hoher Planparallelität und definierter Dicke im Bereich von  $\pm 10$ , bevorzugt  $\pm 5$  % der durchschnittlichen Dicke verfügbar.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**